



(11)

EP 2 379 682 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.05.2017 Patentblatt 2017/20

(51) Int Cl.:
C10L 5/10 (2006.01) **C10L 5/14** (2006.01)
C10L 5/16 (2006.01) **C10L 5/22** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09801979.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/067839

(22) Anmeldetag: **23.12.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/081620 (22.07.2010 Gazette 2010/29)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLEPARTIKEL ENTHALTENDEN PRESSLINGEN**

METHOD FOR PRODUCING PRESSED ARTICLES CONTAINING COAL PARTICLES

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PIÈCES MOULÉES CONTENANT DES PARTICULES DE CHARBON

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **16.01.2009 AT 652009**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.2011 Patentblatt 2011/43

(73) Patentinhaber: **Primetals Technologies Austria GmbH**
4031 Linz (AT)

(72) Erfinder:
• **HECKMANN, Hado**
A-4020 Linz (AT)
• **SCHENK, Johannes Leopold**
A-4040 Linz (AT)

(74) Vertreter: **Metals@Linz**
Primetals Technologies Austria GmbH
Intellectual Property Upstream IP UP
Turmstraße 44
4031 Linz (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2004/020555 WO-A1-2005/071119
AU-A1- 2005 204 297 DE-A1- 3 321 683
DE-B1- 1 671 360 US-A- 2 310 095
US-A- 4 078 902

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 379 682 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlepartikel enthaltenden Presslingen, die dabei gewonnenen Presslinge sowie die Verwendung der Presslinge in Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett oder in Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett.

[0002] In Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett, beispielsweise in Einschmelzvergasern, oder in Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett, beispielsweise Kokserzeugung für Hochöfen, verwendete, Kohlepartikel enthaltende Presslinge, beispielsweise Briketts, müssen nach dem Austrag aus der Presse eine gewisse Sturz- und Druckfestigkeit aufweisen. Die Sturzfestigkeit ist erforderlich, damit die ursprüngliche Größe der Presslinge im Zuge einer Chargierung in einen Prozess unbeschadet unvermeidlicher Stürze, beispielsweise bei der Übergabe von einem auf ein anderes Förderband oder bei Chargierung in einen Materialbunker, möglichst weitgehend erhalten bleibt. Die Druckfestigkeit ist erforderlich, damit die ursprüngliche Größe der Presslinge nach Chargierung in einen Materialbunker oder einen Festbettreaktor trotz eines durch übergelagerte Materialschichten ausgeübten Druckes erhalten bleibt.

Diese Festigkeitsanforderungen werden auch unter dem Begriff Grünfestigkeit zusammengefasst.

Neben der Grünfestigkeit ist auch die Heißfestigkeit von Presslingen - insbesondere bei Verwendung in thermischen Prozessen - ein Kriterium für ihre Einsatztauglichkeit. Im besonderen Fall der Verwendung von feinkörnigen Kohlepartikel enthaltenden Presslingen in Verfahren zur Roheisenerzeugung, wie beispielsweise in einem Einschmelzvergaser oder Hochofen, bezieht sich der Begriff der Heißfestigkeit a) auf eine Festigkeit der nach Pyrolyse der Presslinge in einer Hochtemperaturzone zurückbleibenden Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikel, und b) auf eine Festigkeit dieser Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikel nach erfolgtem chemischen Angriff eines heißen, CO₂-haltigen Gases. Ein Mindestmaß an Heißfestigkeit ermöglicht, dass die nach der Konvertierung der Presslinge durch Pyrolyse in Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikel vorhandene Größe dieser Partikel weitgehend erhalten bleibt. Bei Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett ist die Entwicklung von Unterkorn aus Presslingen oder Koks-Partikeln vor Chargierung in ein Festbett oder innerhalb eines Festbettes deshalb unerwünscht, weil hierdurch die Permeabilität des Festbettes verschlechtert wird. Im besonderen Fall eines Verfahrens zur Roheisenerzeugung betrifft das sowohl die Gaspermeabilität als auch das Drainageverhalten des Festbettes bezüglich des flüssigen Roheisens und der Schlacke. Verschlechtert sich die Permeabilität des Festbettes, so sind nachteilige Auswirkungen auf dessen Produktivität, dessen spezifischen Energiebedarf, sowie dessen Produktqualität zu erwarten.

ten.

[0003] Aus WO 02/50219A1 ist es bekannt, Presslinge mit ausreichender Grünfestigkeit aus feinkörnigen Kohlepartikeln mittels eines Bindemittelsystems aus Branntkalk und Melasse herzustellen. Dabei werden feinkörnige Kohlepartikel von Feinkohle und Branntkalk vermischt, die Mischung zwecks Fortschreiten der Löschreaktion mit Feuchte aus den Kohlepartikeln ruhen gelassen, dann Melasse zugemischt, die dabei erhaltene Mischung geknetet und schließlich aus ihr Presslinge gepresst.

[0004] Es gibt Kohlen, die ein außerordentlich hohes Wasseraufnahmevermögen zeigen, insbesondere gekennzeichnet durch eine hohe inhärente Feuchte. Für den Einsatz in der Roheisenerzeugung soll die Feuchte der Presslinge jedoch nicht zu hoch, das heißt bei maximal 7 Gewichts% liegen. Das deshalb, weil diese Feuchte bei der Verwendung der Presslinge zur Roheisenerzeugung oder zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für Verfahren zur Roheisenerzeugung energetisch belastend wirkt, da mit der Feuchte der Presslinge der spezifische Verbrauch von Kohlenstoffträgern deutlich ansteigt. Daher sind Kohlen, deren Feuchte höher liegt, vor der Verarbeitung zu Presslingen zu trocknen. Zusätzlich zu dem in der ungetrockneten Kohle bereits vorhandenen unbenetzten Porenvolumen wird durch die Austreibung von Wasser aus Hohlräumen bei der Trocknung zusätzliches Porenvolumen erzeugt. Das unbenetzte Porenvolumen kann eine entsprechende Menge an Wasser beziehungsweise wässrigen Medien aufnehmen. Auch das zusätzliche Porenvolumen kann selbstverständlich erneut Wasser oder wässriges Medium aufnehmen. Überdies neigen bestimmte Kohlen auch dazu - insbesondere bei intensiver Trocknung - infolge Kornschädigung zusätzliches Porenvolumen zu generieren. Bei Trocknung einer Kohle mit hohem Wasseraufnahmevermögen auf eine akzeptable Feuchte vor der Anwendung des in WO 02/50219A1 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Presslingen wird ein großes zusätzliches Porenvolumen generiert. Daher saugt ein getrockneter Kohlepartikel einen erheblichen Teil der zur Herstellung einer Bindung auf der Partikeloberfläche benötigten Melasse, die als wässrige Lösung aufzufassen ist, in seine Poren ein. Daher ist für solche Kohlen mit üblicherweise verwendeten Melassezusätzen von ≤ 10 Gewichts% Prozent, bezogen auf das Gewicht der zu verarbeitenden Kohle, keine ausreichende Festigkeit für die Presslinge zu erzielen. Um dennoch Presslinge mit ausreichender Festigkeit auf Basis Melassebinder herstellen zu können, muss

- auf die Generierung von unbenetztem Porenvolumen durch Trocknung verzichtet werden, oder
- um so viel mehr Melasse zugesetzt werden, wie von dem Porenvolumen aufgenommen wird und daher nicht zur Bindung der auf der Oberfläche der Kohlepartikel zur Verfügung steht.

[0005] Diese Maßnahmen sind jedoch aus Gründen der Prozessökonomie unerwünscht.

[0006] Auch bei von Natur aus weniger feuchten Kohlen, die zur Erreichung einer Feuchte der Presslinge von maximal 7 Gewichts% nicht getrocknet werden müssen, wird ein Teil der Melasse in Poren der Kohlepartikeln eingesogen. Melasse enthält jedoch Komponenten, die hinsichtlich einer Reaktion von Kohlenstoff mit heißen, CO₂-haltigen Gasen katalytisch wirken, wodurch insbesondere in den heißen Zonen eines der Erzeugung von Roheisen dienenden Festbettes bei Temperaturen > 800-1000°C, abhängig vom Druck, das Ausmaß einer Umsetzung von festem Kohlenstoff mit CO₂ gemäß Boudouard-Reaktion zunimmt. Infolgedessen lässt die Heißfestigkeit von, aus mit Melasse behandelten Presslingen durch Pyrolyse hervorgehenden, Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikeln nach.

[0007] Die in WO9901583A1 vorgeschlagene Verwendung von Bitumen als Bindemittel wirft solche mit Melasse verbundenen Probleme nicht auf. Eine Herstellung von Presslingen mit Bitumen ist jedoch mit sehr hohen Bindemittelkosten behaftet.

[0008] Die in der AT005765U1 vorgeschlagene Verwendung einer wässrigen Bitumenemulsion als Bindemittelsystem senkt den Bitumenverbrauch um bis zu mehr als 50%. In der Praxis hat es sich jedoch gezeigt, dass die Einsatzkohlen Feuchten von wesentlich über 5 Gewichts% aufweisen müssen, damit bei Verwendung derartiger Bitumenemulsionen stabile Presslinge entstehen. Zudem besteht das Problem, dass in den Kohlepartikeln vorhandene Poren wässrige Bitumenemulsion aufsaugen können, beziehungsweise der Emulsion Wasser entziehen und diese damit infolge Tröpfchen-Koaleszenz destabilisieren können, bevor eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Emulsion innerhalb des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes und entsprechend eine gleichmäßige Benetzung der Partikeloberfläche durch die Emulsion erfolgen kann. Hierdurch wird die Wirksamkeit der Emulsion als Bindemittel reduziert.

[0009] In der US2310095A wird die Behandlung von Kohlepartikeln mit Bitumenemulsion und nachfolgender Zugabe von Asphalt als Bindemittel beschrieben, um die Poren der Kohlepartikel zu versiegeln. Ein Einfluss einer solchen Behandlung auf die CO₂-Reaktivität des nach Pyrolyse der Presslinge in einem Einschmelzvergaser entstandenen Halbkokes beziehungsweise des aus Presslingen gewonnenen Kokes wird nicht erläutert.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Presslingen bereitzustellen, bei dem diese Nachteile des Standes der Technik überwunden werden, und Presslinge mit genügender Grün- und Heißfestigkeit selbst bei Verwendung von Kohlepartikeln, die vorgetrocknet werden müssen, unter Einsatz einer gegenüber bekannten Verfahren geringeren Menge eines Wasser enthaltenden Bindemittelsystems hergestellt werden können.

[0011] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren

zur Herstellung eines Kohlepartikel enthaltenden Presslings, bei dem die Kohlepartikel mit einem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem aus der Gruppe

- Bindemittelsystem enthaltend Melasse sowie Branntkalk oder Kalkhydrat,
- Bindemittelsystem enthaltend eine Emulsion von Bitumen in Wasser, vermischt werden und die dabei erhaltene Mischung durch Pressung zu Presslingen weiterverarbeitet wird,

dadurch gekennzeichnet,

dass vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem die Kohlepartikel einem Imprägnierungsschritt unterworfen werden, in welchem sie mit einer flüssigen wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz imprägniert werden, wobei die Untergrenze der Menge von im Imprägnierungsschritt zugesetzter wasserunlöslicher und/oder wasserabstoßender Substanz 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes Kohlepartikel, beträgt.

[0012] Bei der Imprägnierung dringt die Substanz entweder in die Poren der Kohlepartikel ein und verhindert entsprechend durch Ausfüllung des Porenraumes ein Eindringen von Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems. Oder die Substanz lagert sich in den Austrittsstellen der Poren auf der Kohlepartikeloberfläche, auch Porenhäule genannt, ab und verhindert durch dieses Verstopfen der Porenhäule ein Eindringen von Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems in die Poren.

Auf diese Weise wird verhindert, dass wässriges Bindemittelsystem, welches auf der Kohlepartikeloberfläche zu Bindungszwecken benötigt wird, diese Bindungszwecke nach Eindringen in die Poren nicht mehr erfüllen kann. Entsprechend wird gegenüber einem Verfahren, bei dem wässriges Bindemittelsystem in die Poren eindringen kann, die Menge an benötigtem wässrigem Bindemittelsystem vermindert.

[0013] Das wässrige Bindemittelsystem kann, abgesehen von Wasser, eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten.

[0014] Der Imprägnierungsschritt kann aus Bedampfung der Kohlepartikel mit der Substanz, aus Besprühung der Kohlepartikel mit der Substanz, aus Einmischen der Substanz in eine bewegte Schüttung der Kohlepartikel, oder aus Einmischen der Substanz in eine Wirbelschicht der Kohlepartikel bestehen.

[0015] Die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, ist eine wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz.

Werden die Poren im Imprägnierungsschritt mit einer solchen Substanz gefüllt, und dabei die Porenwände mit solchen Substanzen beschichtet, sinkt das Bestreben der Poren, Komponenten des wässrigen Bindemittelsys-

tems aufzusaugen. Werden die Austrittsstellen der Poren auf der Kohlepartikeloberfläche von solchen Substanzen verschlossen, können keine Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems mehr in die Poren eindringen. Infolgedessen können bisher in Poren gesaugte und damit für das Binden der Presslinge unwirksam werdende Komponenten einen Beitrag zum Binden der Presslinge leisten.

[0016] Die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz gehört zu der aus Wachsen, organischen Kokerei- oder Raffinerieprodukten, sowie Kunststoffen beziehungsweise Kunststoffabfällen bestehenden Gruppe von Substanzen. Es kann sich auch um Altöl handeln. Diese Substanzen stehen üblicherweise in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung.

[0017] Dabei erfolgt der Imprägnierungsschritt bei einer Temperatur, bei der die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz flüssig, insbesondere dickflüssig vorliegt. Als dickflüssig in diesem Sinne werden Flüssigkeiten angesehen, deren Viskosität mindestens 1 Pas beträgt, und maximal 100 Pas, beispielsweise 10 Pas, beträgt. Bei diesen Bedingungen verteilt sich die Substanz auf der Oberfläche der Kohlepartikel und dringt in die Austrittsstellen der Poren aber kaum in das Innere der Poren ein. Dadurch wird der Verbrauch der wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz im Imprägnierungsschritt gering gehalten. Vorteilhafterweise verfestigt sich die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz bei Abkühlung in den Austrittsstellen der Poren auf der Kohlepartikeloberfläche.

[0018] Beim Eindringen in die Poren werden die kohlenstoffhaltigen Substanzen in dünnen Schichten auf der Porenoberfläche abgelagert. Bei Pyrolyse entstehen aus diesen dünnen Schichten Kohlenstoffschichten. Diese vermindern die Reaktivität des Presslings gegenüber heißen CO₂-haltigen Gasen im Vergleich zu einer Ausführungsform, in der in den Poren keine dünnen Schichten der Substanzen abgelagert werden. Das liegt daran, dass die aus den Substanzen entstehenden Kohlenstoffschichten wenige oder keine bezüglich Reaktion mit heißen CO₂-haltigen Gasen katalytisch wirkende Substanzen enthalten. Im Gegensatz dazu enthalten die Kohlepartikel bzw. das Material, das zu Presslingen verarbeitet werden soll, katalytisch wirkende Verbindungen, bspw. Eisen oder Alkalien. Entsprechend ist die Reaktivität eines Presslings, dessen Oberfläche und Poren mit einer aus den Substanzen hervorgehenden Kohlenstoffschicht bedeckt ist, geringer als die eines Presslings ohne eine solche Kohlenstoffschicht.

[0019] Beim Einsatz von Kohlepartikeln, die vor der Verarbeitung zu Presslingen einer Vortrocknung bedürfen, ist es aus wirtschaftlichen Gründen von Vorteil, die Trocknung nicht wesentlich unter 5 Gewichts% Feuchte, das heißt auf maximal 4 Gewichts% Feuchte, voranzutreiben. Dadurch wird die Entstehung von zusätzlichem Porenvolumen infolge der Trocknung begrenzt und entsprechend im Imprägnierungsschritt weniger Substanz von Poren aufgenommen. Entsprechend wird im Imprä-

gnierungsschritt weniger Substanz verbraucht. Zudem muss zur Trocknung weniger apparativer und energetischer Aufwand betrieben werden.

[0020] Die Untergrenze der Menge von im Imprägnierungsschritt zugesetzter Substanz, genannt Imprägnierungsmittel, beträgt 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, die Obergrenze beträgt 5 Gewichts%, bevorzugt 3 Gewichts%, besonders bevorzugt 2 Gewichts%, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes, also der Kohlepartikel. Zusatz von mehr als 5 Gewichts% Imprägnierungsmittel ist ökonomisch nicht sinnvoll. Bei Zusatz von weniger als 0,5 Gewichts% Imprägnierungsmittel ist eine Imprägnierung nicht mehr effektiv.

[0021] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält das Bindemittelsystem Melasse sowie Branntkalk oder Kalkhydrat. Es kann auch aus diesen Komponenten bestehen.

[0022] Gemäß anderen Ausführungsformen enthält das Bindemittelsystem Melasse in Kombination mit starken anorganischen Säuren, wie beispielsweise Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure.

[0023] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält das Bindemittelsystem eine Emulsion von Bitumen in Wasser. Es kann auch aus einer solchen Emulsion bestehen.

[0024] Gemäß weiterer Ausführungsformen enthält das Bindemittelsystem Produkte aus Ablaugen der Zellstoffgewinnung, Stärken, Cellulose, Rübenschnitzel, Altpapierschliff, Holzschliff, oder auch langkettige Polyelektrolyte wie beispielsweise Carboxymethylcellulose.

[0025] Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden auch Eisen- oder Eisenoxid-haltige Partikel in einem Gemisch mit den Kohlenpartikeln verarbeitet.

[0026] Gemäß einer besonderen Ausprägung des erfinderischen Verfahrens werden die Presslinge nach der Pressung einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

[0027] Die Wärmebehandlung erfolgt bei einer gegenüber der Pressung erhöhten Temperatur. Die Wärmebehandlung bewirkt eine Trocknung und/oder Härtung der Presslinge. Die Wärmebehandlung kann bei Temperaturen von bevorzugt $\geq 250^{\circ}\text{C}$ und $\leq 350^{\circ}\text{C}$ erfolgen, bei denen irreversible chemische Vorgänge Bindemittelkomponenten umwandeln können. Beispielsweise können wasserlösliche Bindemittelkomponenten in wasserunlösliche Verbindungen umgewandelt werden.

[0028] Die bei solchen Umwandlungen entstehenden Verbindungen können einen Beitrag zur Festigkeit der Presslinge leisten.

[0029] Im Fall eines Melasse enthaltenden Bindemittelsystems erfolgt beispielsweise eine Umwandlung von Melasse durch Karamellisierung.

[0030] Gemäß einer besonderen Ausprägung des erfinderischen Verfahrens werden die Kohlepartikel nach dem Imprägnierungsschritt vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem einer Wärmebehandlung unterzogen.

[0031] Die Wärmebehandlung bewirkt eine Trocknung. Für den Fall, dass sich in den Poren Lösungen oder Emulsionen befinden, bewirkt die Wärmebehandlung zusätzlich ein Einengen der Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen und entsprechend eine Beschichtung der Porenwandungen mit gelösten, suspendierten oder emulgierten Komponenten. Diese können, zusätzlich zu dem danach hinzugefügten wässrigen Bindemittelsystem, einen Beitrag zu erhöhter Heißfestigkeit und Grünfestigkeit der Presslinge liefern.

[0032] Weiterhin kann die Wärmebehandlung die Umwandlung der infolge der Wärmebehandlung zunächst entstehenden Beschichtung der Porenwandungen in wasserunlösliche Verbindungen, oder in die Reaktivität der Kohlepartikel gegenüber heißen CO₂ haltigen Gasen herabsetzende Verbindungen bewirken. Die Maximaltemperatur der Wärmebehandlung ist durch die Pyrolyse der Kohlepartikel beschränkt und liegt bei 350°C. Die Untergrenze für die Temperatur bei dieser Wärmebehandlung liegt bei 150°C.

[0033] Insgesamt wird daher zur Herstellung der Presslinge weniger Wasser enthaltendes Bindemittelsystem benötigt als bei einer Herstellung ohne Imprägnierungsschritt.

[0034] Die Verarbeitung zu Presslingen nach dem Imprägnierungsschritt kann durch bekannte Verfahren, beispielsweise wie in WO 02/50219A1 oder in AT005765U1 beschrieben, beziehungsweise durch jedes zur Verarbeitung von Kohlepartikel mit einem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem zu Presslingen geeignete Verfahren erfolgen.

[0035] Eine erfindungsgemäß erst nach dem Imprägnierungsschritt mit einer wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßende Substanz erfolgende Zugabe von Wasser enthaltenden Bindemittelsystemen bei der Herstellung von Presslingen vermindert die Verfahrenskosten gegenüber herkömmlichen Verfahren wie etwa gemäß WO02/50219A1. Die Vermeidung einer Wasseraufnahme der Kohle während der Herstellung von Presslingen mit Wasser enthaltenden Bindemittelsystemen vermindert einerseits den spezifischen Kohleverbrauch bei Roheisenerzeugungsverfahren, bei denen die Presslinge oder aus ihnen gewonnener Koks zum Einsatz kommen, da weniger Wasser aus dem Bindemittelsystem im Pressling vorhanden ist und entsprechend weniger Energie für dessen Verdampfung aufgewendet werden muss. Andererseits kann eine in herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Presslingen aufgrund der Wasseraufnahme aus dem Bindemittelsystem auftretende Notwendigkeit zur Nachtrocknung der Presslinge bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens entfallen, oder der Trocknungsaufwand reduziert werden, woraus eine Energieeinsparung resultiert. Da entsprechend auf die Errichtung oder den Betrieb von Vorrichtungen zu Nachtrocknung verzichtet werden kann, oder die Dimensionen der Vorrichtungen und der Aufwand ihres Betriebes reduziert werden kann, ist dies gleichbedeutend mit einer Betriebskosten- sowie einer Investmentkostensen-

kung.

[0036] Als zusätzlicher vorteilhafter Effekt des Imprägnierungsschrittes kann sich, je nach Art der zur Imprägnierung verwendeten Substanz, eine Minderung der CO₂-Reaktivität des nach Pyrolyse der Presslinge in einem Einschmelzvergaser entstandenen Halbkokes beziehungsweise des aus Presslingen gewonnenen Kokses ergeben. Eine geringe CO₂-Reaktivität ist beim Betrieb eines Einschmelzvergasers gewünscht, damit der Halbkoks im Festbett des Einschmelzvergasers bzw. der Koks im Festbett eines Hochofens von der Chargierung auf die Bettoberfläche bis zum Erreichen der unmittelbaren Vergasungszone im Bereich der Sauerstoffdüsen bzw. der Windformen stabil bleiben und dadurch die Permeabilität des Festbettes in Bezug auf die Durchgasung und die Drainage schmelzflüssiger Phasen fördern. Die Minderung der CO₂-Reaktivität des Halbkokes beziehungsweise des Kokses wird dadurch erreicht, dass die innere Oberfläche der Poren der Kohlepartikel im Pressling durch die Imprägnierung nicht mehr von einem Bindemittel, welches reaktivitätsfördernde Substanzen enthält, überzogen werden kann. Beispielsweise enthält die Bindemittelkomponente Melasse als reaktivitätsfördernde Substanzen Alkalien. Wird durch die Imprägnierung, beispielsweise mit Bitumina oder Wachse enthaltenden Substanzen, vermieden, dass Melasse die innere Oberfläche der Poren überzieht, ist die CO₂-Reaktivität also gegenüber mittels eines Verfahrens ohne Imprägnierungsschritt gewonnenem Halbkoks oder Koks herabgesetzt.

[0037] Ein Minderanteil von unterkörnigem Koks wird im COREX®- oder FINEX®-Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett eines Einschmelzvergasers häufig zur Einsatzkohle gegeben, um die Permeabilität des Festbettes zu verbessern. Bei Verwendung von erfindungsgemäß hergestellten Presslingen, oder aus solchen hergestelltem Koks, wird eine Entfestigung der Halbkoks- bzw. Koks-Partikel durch heißes CO₂ inhibiert und somit einem Zerfall der Partikel entgegengewirkt. Mit einem aus erfindungsgemäß hergestellten Presslingen durch Pyrolyse abgeleitetem Halbkoks gepacktem Festbett werden eine deutlich bessere Gaspermeabilität und ein besseres Drainageverhalten des Festbettes ermöglicht als nach dem Stand der Technik. Die Verbesserung der Reaktivitätseigenschaften des Halbkokes ermöglicht daher eine Verringerung oder gar Vermeidung des Kokszusatzes zur COREX®- oder FINEX®-Einsatzkohle.

[0038] Im Bereich der Kokereitechnik wird bekanntlich durch eine Erhöhung der Schüttdichte der Einsatzkohle die Qualität des daraus erzeugten Kokses verbessert. Die Verwendung vieler Einsatzkohlen für die Erzeugung von Hüttenkoks wird durch eine Verdichtung der Einsatzkohle überhaupt erst möglich. Neben Stampfkokereien wurden daher Verfahrenvarianten für Kokereien im Schüttnbetrieb entwickelt, die eine Brikettierung bzw. teilweise Brikettierung der Einsatzkohlen vorsahen. Aus heutiger Sicht ist jedoch eine Brikettierung mit bituminösen Bindemittel aus wirtschaftlichen Gründen, eine

Heißbrikettierung oder eine Brikettierung mit Steinkohlenteer-stämmigen Binder aus Gründen des Gesundheitsschutzes, und eine Brikettierung mit Melasse oder vergleichbaren Bindern wegen des Eintrags unerwünschter Stoffe in den Koks problematisch.

[0039] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Presslingen ermöglicht es, auch bei der Herstellung von Koks unter Verwendung von Presslingen der Einsatzstoffe den Verbrauch an Bindemittel zu reduzieren beziehungsweise die schädlichen Auswirkungen reaktivitätsfördernder Bindemittelkomponenten einzudämmen.

[0040] Die Presslinge können beispielsweise Briketts oder Schülpen aus einer Kompaktierung sein.

[0041] Die Presslinge enthalten bis zu 97 Gewichts% Kohlepartikel, und bis zu 12 Gewichts% Komponenten eines Bindemittelsystem, sowie, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes Kohlepartikel, wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanzen, oder Feststoffe mit wasserabweisenden Eigenschaften, in einer Menge, deren Untergrenze 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, beträgt, und deren Obergrenze 5 Gewichts%, bevorzugt 3 Gewichts%, besonders bevorzugt 2 Gewichts%, beträgt

[0042] Nach einer Ausführungsform enthält der Pressling auch Eisen- oder Eisenoxid-haltige Partikel. Solche Partikel können beispielsweise aus bei der Roheisen- oder Stahlerzeugung anfallenden Stäuben oder Schlämmen stammen.

[0043] Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand der in den Figuren 1 bis 3 dargestellten Blockschemata skizziert.

Figur 1 zeigt ein herkömmliches Verfahren zur Herstellung von Presslingen ohne Imprägnierungsschritt.

Figur 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Presslingen mit Imprägnierungsschritt.

Figur 3 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Presslingen mit einer dem Imprägnierungsschritt vorgelagerten Wärmebehandlung.

[0044] Gemäß Figur 1 wird die zu Presslingen, in diesem Fall Briketts, zu verarbeitende Kohle 1 einer Trocknung 2 unterzogen und danach durch Körnen 3 auf eine gewünschte Körnung gebracht. Zu den dabei erhaltenen Kohlepartikeln erfolgt danach der Zusatz eines Wasser enthaltenden Bindemittelsystems 4, in diesem Fall Melasse, gegebenenfalls unter Zusatz fester, feinteiliger Bindemittelkomponenten wie Kalkhydrat oder Branntkalk, unter Mischen 5, wobei das Mischen 5 ein- oder mehrstufig sein kann. Die dabei erhaltene Mischung wird einer Knetung 6 und einer Mischung 7 unterworfen. Das nach Härten 7 erhaltene Produkt ist das Brikett.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren nach Figur

2 unterscheidet sich von dem in Figur 1 dargestellten Verfahren dadurch, dass vor dem Mischen 5 mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem 4 die Kohlepartikel einem Imprägnierungsschritt 10 unterzogen werden, bei dem sie mit einer Substanz 11, dem Imprägnierungsmittel, imprägniert werden. Erst nach diesem Imprägnierungsschritt 10 erfolgt das Mischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem 4 und die Weiterverarbeitung der dabei erhaltenen Mischung entsprechend Figur 1.

[0046] In Figur 3 ist eine Variante des Verfahrens aus Figur 2 dargestellt, in der nach dem Imprägnierungsschritt 10, vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem 4, eine Wärmebehandlung 12 durchgeführt wird.

Bezugszeichenliste

[0047]

- | | |
|----|---------------------------------------|
| 1 | Kohle |
| 2 | Trocknung |
| 3 | Körnen |
| 4 | Wasser enthaltendes Bindemittelsystem |
| 5 | Mischen |
| 6 | Knetung |
| 7 | Pressung |
| 8 | Härten |
| 9 | Produkt |
| 10 | Imprägnierungsschritt |
| 11 | Substanz (Imprägnierungsmittel) |
| 12 | Wärmebehandlung |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kohlepartikel enthaltenden Presslings, bei dem die Kohlepartikel mit einem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem aus der Gruppe

- Bindemittelsystem enthaltend Melasse sowie Branntkalk oder Kalkhydrat,
- Bindemittelsystem enthaltend eine Emulsion von Bitumen in Wasser,

vermischt werden und die dabei erhaltene Mischung durch Pressung zu Presslingen weiterverarbeitet wird,

dadurch gekennzeichnet,

dass vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem die Kohlepartikel einem Imprägnierungsschritt unterworfen werden, in welchem sie mit einer flüssigen wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz imprägniert werden, wobei die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz zu der aus Wachsen, organischen

Kokerei- oder Raffinerieprodukten, Kunststoffen beziehungsweise Kunststoffabfällen, und Altöl, bestehende Gruppe von Substanzen gehört, und wobei die Untergrenze der Menge von im Imprägnierungsschritt zugesetzter wasserunlöslicher und/oder wasserabstoßender Substanz 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes Kohlepartikel, beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Imprägnierungsschritt aus Bedampfung der Kohlepartikel mit der wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz, aus Besprühung der Kohlepartikel mit der wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz, aus Einmischen der wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz in eine bewegte Schüttung der Kohlepartikel, oder aus Einmischen der wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz in eine Wirbelschicht der Kohlepartikel besteht.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Obergrenze der Menge von im Imprägnierungsschritt zugesetzter wasserunlöslicher und/oder wasserabstoßender Substanz 5 Gewichts%, bevorzugt 3 Gewichts%, besonders bevorzugt 2 Gewichts%, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes Kohlepartikel, beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** auch Eisen- oder Eisenoxid-haltige Partikel in einem Gemisch mit den Kohlenpartikeln verarbeitet werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Pressling nach der Pressung einer Wärmebehandlung unterzogen wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlepartikel nach dem Imprägnierungsschritt vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem einer Wärmebehandlung unterzogen werden.
7. Verwendung eines nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 erhaltenen Presslings in einem Prozess zur Roheisenerzeugung in einem Festbett als Kohlenstoffträger oder in einem Prozess zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für einen Prozess zur Roheisenerzeugung in einem Festbett.

Claims

1. Method for producing a pressed article containing coal particles in which the coal particles are mixed with a water-containing binder system from the group comprising

- a binder system containing molasses as well as quicklime or hydrated lime,
- a binder system containing an emulsion of bitumen in water, and the mixture thereby obtained is further processed into pressed articles by pressing

characterized in that,

before the mixing with the water-containing binder system, the coal particles are subjected to an impregnating step in which they are impregnated with a liquid water-insoluble and/or water-repellent substance, wherein the water-insoluble and/or water-repellent substance belongs to the group of substances comprising waxes, organic coking-plant or refinery products, plastics or plastics scrap, and used oil, and wherein the lower limit of the amount of water-insoluble and/or water-repellent substance added in the impregnating step is 0.5% by weight, preferably 1% by weight, with respect to the weight of the material to be processed into pressed articles, the coal particles.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the impregnating step comprises damping the coal particles with the water-insoluble and/or water-repellent substance, spraying the coal particles with the water-insoluble and/or water-repellent substance, mixing the water-insoluble and/or water-repellent substance into a moving packed bed of the coal particles, or mixing the water-insoluble and/or water-repellent substance into a fluidized bed of the coal particles.
3. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the upper limit of the amount of water-insoluble and/or water-repellent substance added in the impregnating step is 5% by weight, preferably 3% by weight, particularly preferably 2% by weight, with respect to the weight of the material to be processed into pressed articles, the coal particles.
4. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** iron- or iron-oxide-containing particles are also processed in a mixture with the coal particles.
5. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the pressed article is subjected to a heat treatment after the pressing.

6. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the coal particles are subjected to a heat treatment after the impregnating step, before mixing with the water-containing binder system.
7. Use of a pressed article obtained by a method according to one of Claims 1 to 6 in a process for producing pig iron in a fixed bed as a carbon carrier or in a process for producing carbon carriers for a process for producing pig iron in a fixed bed.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pièce moulée par pressage contenant des particules de charbon, dans lequel les particules de charbon sont mélangées à un système de liant contenant de l'eau, issu du groupe constitué de

- système de liant contenant de la mélasse ainsi que de la chaux vive ou de l'hydrate de calcium,
- système de liant contenant une émulsion de bitume dans de l'eau,

et le mélange ainsi obtenu est transformé ultérieurement par compression pour donner des pièces moulées par pressage,

caractérisé en ce que,

avant le mélange avec le système de liant contenant de l'eau, les particules de charbon sont soumises à une étape d'imprégnation au cours de laquelle elles sont imprégnées avec une substance liquide insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe, dans lequel la substance insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe appartient au groupe de substances constitué des cires, des produits organiques de cokerie ou de raffinerie, des matières plastiques, par exemple des déchets de plastique, et des huiles de vidange, et dans lequel la limite inférieure de la quantité de substance insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe ajoutée lors de l'étape d'imprégnation est de 0,5% en poids, de manière préférée 1% en poids, par rapport au poids des particules de charbon du produit à transformer en pièce moulée par pressage.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'étape d'imprégnation consiste en une vaporisation des particules de charbon avec la substance insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe, en une aspersion des particules de charbon avec la substance insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe, en une incorporation par mélange de la substance insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe dans un lit fluidisé des particules de carbone, ou en une incorporation par mélange de la substance insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe

drophobe dans une couche fluidisée des particules de carbone.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la limite supérieure de la quantité de substance insoluble dans l'eau et/ou hydrophobe ajoutée lors de l'étape d'imprégnation est de 5% en poids, de manière préférée 3% en poids, de manière particulièrement préférée 2% en poids, par rapport au poids des particules de charbon du produit à transformer en pièce moulée par pressage.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** des particules contenant du fer ou de l'oxyde de fer sont également utilisées en mélange avec les particules de charbon.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pièce moulée par pressage est soumise à un traitement thermique après la compression.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules de charbon sont soumises à un traitement thermique après l'étape d'imprégnation et avant le mélange avec le système de liant contenant de l'eau.

7. Utilisation d'une pièce moulée par pressage obtenue grâce à un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans un procédé de production de fonte brute dans un lit fixe en tant que support carbone ou dans un procédé de production de supports carbone pour un procédé de production de fonte brute dans un lit fixe.

FIG 1

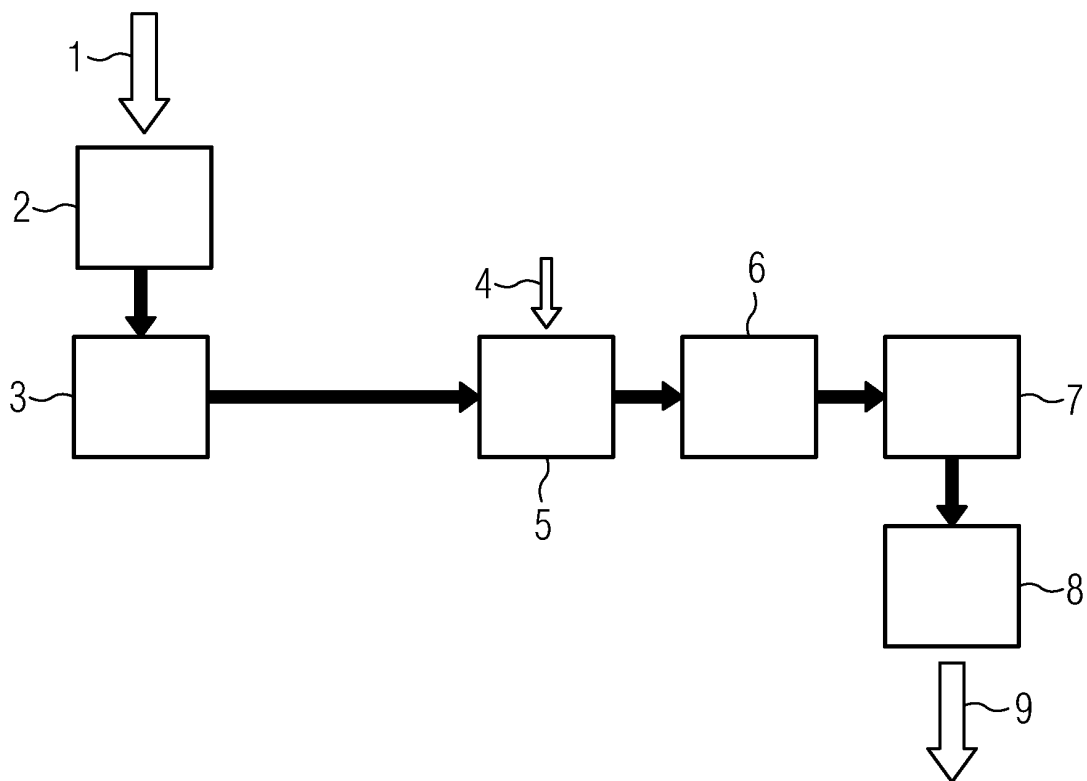


FIG 2

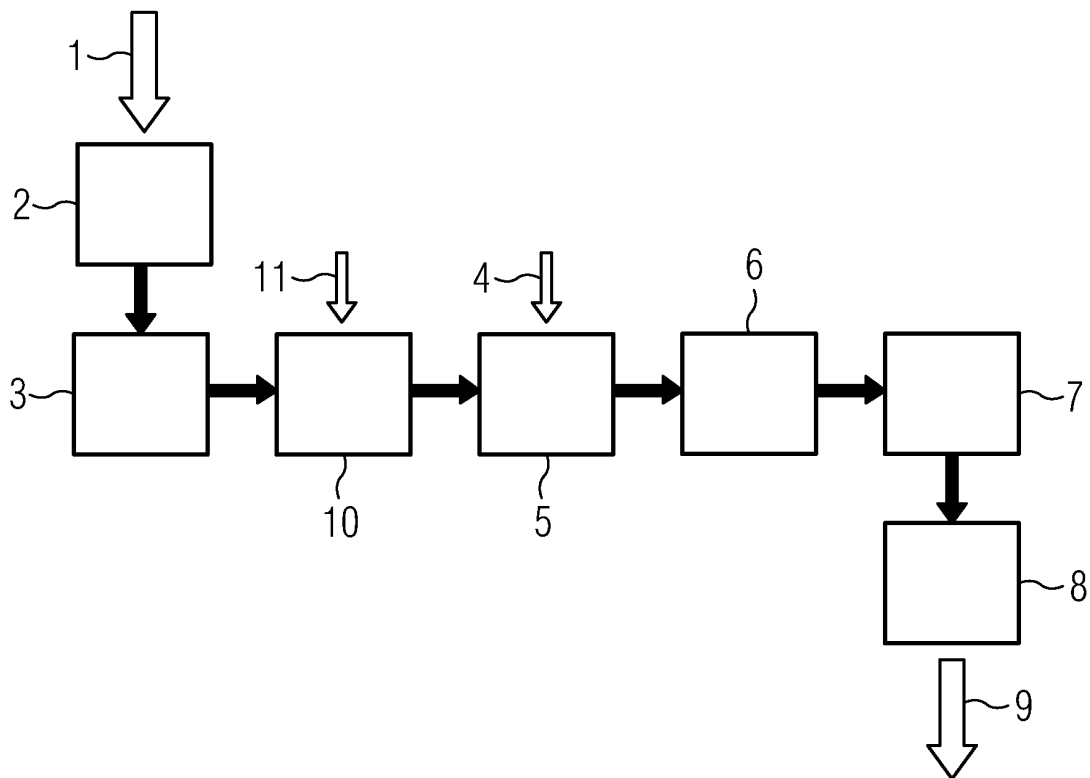
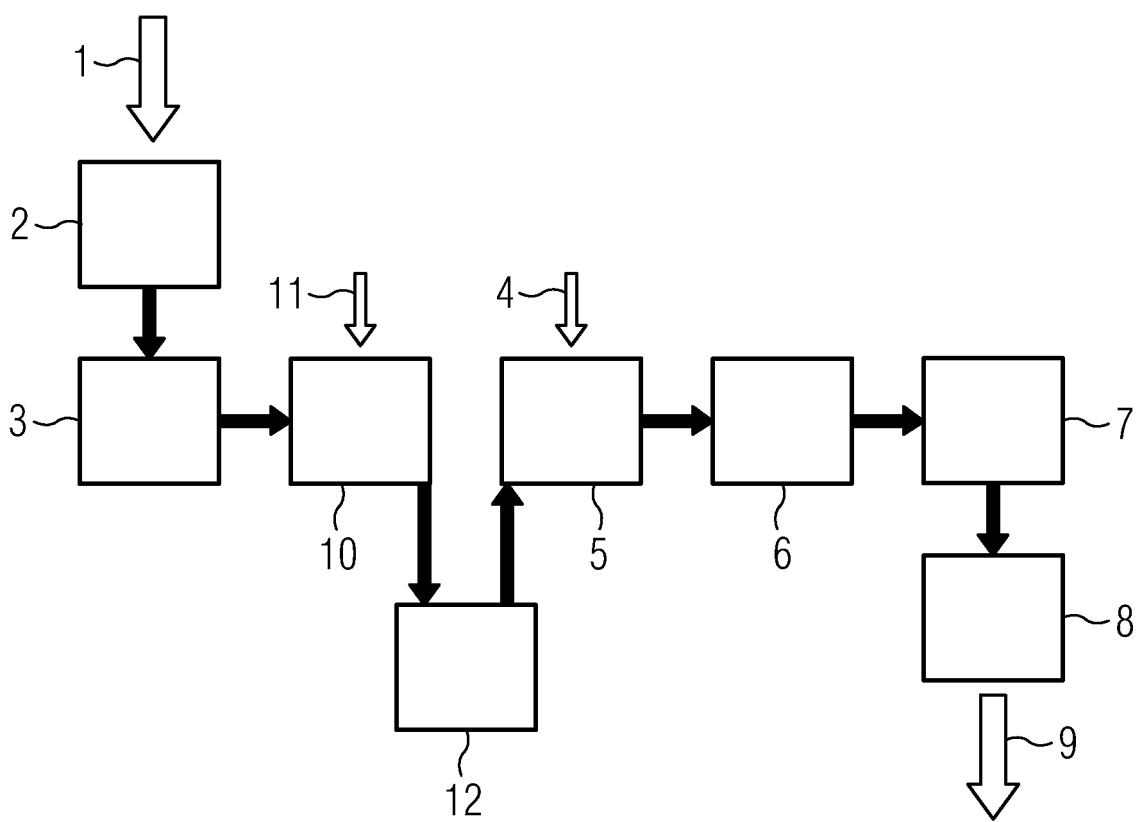


FIG 3



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0250219 A1 [0003] [0004] [0034] [0035]
- WO 9901583 A1 [0007]
- AT 005765 U1 [0008] [0034]
- US 2310095 A [0009]